

09/914441
PCT/JPCO/09420

日本国特許庁

28.12.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/9420

REC'D 16 MAR 2001

WIPO PCT

4
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年12月28日

出願番号
Application Number:

✓平成11年特許願第375055号

出願人
Applicant(s):

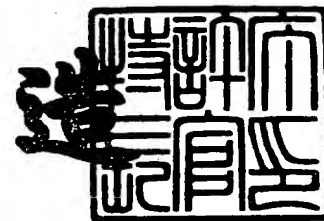
金澤 等

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 3月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3004876

【書類名】 特許願

【整理番号】 11-0142

【提出日】 平成11年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 3/00

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県福島市荒井字原田 2 8

 【氏名】 金澤 等

【特許出願人】

 【識別番号】 393020340

 【住所又は居所】 福島県福島市荒井字原田 2 8

 【氏名又は名称】 金澤 等

【代理人】

 【識別番号】 100093540

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岡澤 英世

【代理人】

 【識別番号】 100080942

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 野村 滋衛

【代理人】

 【識別番号】 100103285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 森田 順之

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 054656

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子材料の改質方法およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子材料を、(1) 活性化処理する工程および(2) 親水性高分子で処理する工程の順に処理することを特徴とする高分子材料の改質方法。

【請求項 2】 高分子材料が、オレフィン、オレフィン以外のビニル化合物、ビニリデン化合物および炭素-炭素二重結合を有する化合物から成る群から選ばれる少なくとも1種の単量体の単独重合体または共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリベンゾエート、炭素繊維、アクリル繊維、ポリアミド、ポリフェノール、芳香族ポリアミド、アセテート、レーヨン、キュプラ、ポリノジック、テンセル、ビニロン、ポリクラノール、カゼイン繊維、羊毛、絹、または麻であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子材料の改質方法。

【請求項 3】 高分子材料が、繊維、織物、不織布、布、フィルムおよびシートから成る群から選ばれる成形体であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子材料の改質方法。

【請求項 4】 親水性高分子が、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリ α -ヒドロキシビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレングリコール、デンプン、グルコマンナン、絹フィブロイン、絹セリシン、寒天、ゼラチン、卵白およびアルギン酸ナトリウムから成る群から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子材料の改質方法。

【請求項 5】 工程(1)において、活性化処理がオゾン処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理および高圧放電処理から成る群から選ばれる少なくとも1種の処理であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子材料の改質方法。

【請求項 6】 工程(2)において、開始剤の存在下に親水性高分子で処理することを特徴とする請求項 1 記載の高分子材料の改質方法。

【請求項 7】 開始剤が、過酸化物、硝酸セリウムアンモニウム、過硫酸塩

、酸化還元系開始剤およびその他のラジカル重合開始剤から成る群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項6記載の高分子材料の改質方法。

【請求項8】 請求項1記載の高分子材料の改質方法により得られた高分子材料。

【請求項9】 請求項1記載の高分子材料の改質方法により得られた高分子材料からなるアルカリ電池用セパレーター。

【請求項10】 請求項1記載の高分子材料の改質方法により得られた高分子材料からなる吸水材料。

【請求項11】 請求項1記載の高分子材料の改質方法により得られた高分子材料からなる保水材料。

【請求項12】 請求項1記載の高分子材料の改質方法により得られた高分子材料からなる微生物培地用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子材料の改質方法に関する。特に、高分子材料の強度を低下させず、吸水性、接着性等を向上させた改質方法に関する。また本発明はかかる改質方法により得られた高分子材料およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン材料は軽さ、強さ、耐薬品性等に優れており、フィルム、不織布、自動車部品・電機部品などの成形品などに広く使用されている。しかし、ポリオレフィン材料は化学構造的に極性が低く、また結晶性が高いため、親水性に乏しいという特性がある。従って、これらの材料の親水性や接着性を改善するために、従来からオゾン処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、高圧放電処理、コロナ放電処理等の各種表面活性化処理を施すことが試みられてきた。しかし、これらの表面処理を行っても水を自重の数倍吸収するほどまでの吸水性を付与するまでには至らない。

【0003】

このためポリプロピレンなどの高分子材料を改質するため種々の試みが行われてきた。例えば、オゾン酸化処理することによって、メッキ性、塗装性、接着性を改良する方法が検討された（特公平3-103448号公報）。しかし、オゾン処理のみで所望の表面特性を達成しようとする、オゾン処理を過酷にしなければならず被処理物の強度低下が著しくなるため実用に供さなくなってしまうという問題がある。また、オゾン酸化処理のみでは吸水性を十分に付与することはできない。

【0004】

また、ポリオレフィン繊維の不織布にエステル結合を有するビニルモノマーをグラフト重合させた後、このエステル結合を加水分解させて酸基を生成させることで親水性やイオン交換能をもたせる方法も提案されている（特開平11-7937号公報）。しかしながら、開示されている方法によりポリオレフィン繊維やフィルムにビニルモノマーのグラフト化を行っても親水性を付与するのに十分な量をグラフトさせることは容易ではないという問題がある。またグラフト重合後にさらに加水分解させる必要もあり手間がかかるという問題がある。

【0005】

一方、ポリオレフィン繊維からなる不織布を過硫酸塩の存在下に親水性樹脂で処理することにより親水性を付与する方法が提案された（特開平11-67183号公報）。この方法では不織布については実用的レベルまでの親水性を付与することができたが、親水性の耐久性は必ずしも十分とはいえないものであった。また不織布以外のフィルムや成型品を処理した場合には十分な親水性や、接着剤による接着性の改良を得ることができないものであった。

【0006】

不織布をポリビニルアルコールで被覆して親水性を付与する方法も知られている（特開平1-248460号公報）。しかし得られる被覆物は親水性は高いものの、単なる被覆であるため親水性の耐久性が充分ではないという問題がある。また単独ではアルカリ中で収縮を起こしてしまい電池セパレーター用としては短絡の問題を生じるという欠点がある。

【0007】

また本発明者は、先に高分子材料の表面を活性化処理した後、アクリルアミドなどのモノマーをグラフト重合させ、あるいはさらにグラフト化した化合物のアミド基をホフマン転移させることにより、特に染色性を改良した高分子材料の表面改質方法を提案した（特開平8-109228号公報）。しかしながら、この方法では特に親水性に優れた高分子材料を得るには十分ではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、材料の強度低下を伴わずかつ耐久性に優れ、吸水性、親水性、接着性等を付与する高分子材料の改質方法を提供することにある。また、本発明は、このように改質した材料からなる衛生・生理用品などの吸水材料、農業用、乾燥地緑地化材料等の保水材料、微生物培地材料、耐アルカリ性に優れた電池用セパレータ等を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上述の目的を達成するために種々の高分子材料について吸水性、親水性、接着性などの特性を付与するための改質方法を鋭意検討した結果、活性化処理と親水性高分子処理を組み合わせることが有効であることを見だし本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、高分子材料を、（1）活性化処理する工程および（2）親水性高分子で処理する工程の順に処理することを特徴とする高分子材料の改質方法である。

また本発明は、かかる改質方法により得られた高分子材料からなる吸水材料、保水材料、微生物培地用材料、アルカリ電池用セパレーターに関する。

本発明において用いられる高分子材料としては合成高分子および天然高分子などの各種高分子材料を用いることができる。またはそれらの混合物や改質物などであっても構わない。

【0010】

合成高分子としては、熱可塑性高分子および熱硬化性高分子のいずれも用いる

ことができる。合成法としては各種方法が例示されるが、本発明の高分子材料には、これらの方法により得られる合成高分子が含まれる。例えば、(1) 付加重合体：オレフィン、オレフィン以外のビニル化合物、ビニリデン化合物および炭素-炭素二重結合を有する化合物からなる群から選ばれる単量体の単独重合体または共重合体、またはこれらの単独重合体もしくは共重合体の混合物あるいは改質物、(2) 重縮合体：ポリエステル、ポリアミド、ポリアラミドなど、またはこれらの重合体の混合物あるいは改質物、(3) 付加縮合体：フェノール樹脂（カイノールを含む）、尿素樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂など、またはこれらの重合体の混合物あるいは改質物、(4) 重付加生成物：ポリウレタン、ポリ尿素など、またはこれらの重合体の混合物あるいは改質物、(5) 開環重合体：シクロプロパン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ラクトン、ラクタムなどの単独重合体または共重合体、またはこれらの単独重合体もしくは共重合体の混合物あるいは改質物、(6) 環化重合体：ジビニル化合物（例：1、4-ペンタジエン）やジイン化合物（例：1、6-ヘプタジイン）などの単独重合物または共重合体、またはこれらの単独重合体もしくは共重合体の混合物あるいは改質物、(7) 異性化重合体：エチレンとイソブテンの交互共重合体、(8) 電解重合体：ピロール、アニリン、アセチレンなどの単独重合体または共重合体、またはこれらの単独重合体もしくは共重合体の混合物あるいは改質物、(9) アルデヒドやケトンのポリマー、(10) ポリペプチド、などが挙げられる。

天然高分子としては、セルロース、タンパク質、多糖類などの単独物または混合物やこれらの改質物などが挙げられる。

【0011】

本発明においては、特に前記の付加重合体が好ましく用いられる。

本発明において高分子材料として用いられるポリオレフィンとしては特に限定されるものではなく、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等の任意の α -オレフィンの単独重合体もしくはこれらの2種以上の共重合体、またはこれらの単独重合体および／または共重合体の混合物を適宜使用することができる。特に好ましくは、ポリエチレン、エチレンと他の α -オレフィンの共重合体、ポリプロピレン、

プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体である。共重合体としてはランダム共重合体、ブロック共重合体を含む。

本発明においてオレフィン以外のビニル化合物とは、ビニル基を有する化合物であり、例えば、塩化ビニル、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル、酢酸ビニル、ビニルエーテル類、ビニルカルバゾール、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0012】

オレフィン以外のビニリデン化合物とはビニリデン基を含む化合物であり、塩化ビニリデン、ふっ化ビニリデン、イソブチレン等が挙げられる。

オレフィン、ビニル化合物、ビニリデン化合物以外の炭素-炭素二重結合を有する化合物としては、無水マレイン酸、クロトン酸、四ふっ化エチレン、三ふっ化塩化エチレン等および二重結合を2個以上含む化合物、例えばブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

本発明においては、特にポリオレフィンに親水性等を付与するのに有効であるため、高分子材料としてポリオレフィンが好ましく用いられる。

ポリオレフィン以外的高分子材料としては、オレフィン以外のビニル化合物、ビニリデン化合物および炭素-炭素二重結合を有する化合物から成る群から選ばれる少なくとも1種の単量体の単独重合体または共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリベンゾエート、炭素繊維、アクリル繊維、ポリアミド、羊毛、絹などが好ましく用いられる。

本発明において用いられる高分子材料は上記したものに限られず、すべての高分子化合物に適用することができる。

上記以外的高分子化合物としては、例えば、ポリフェノール（商品名カイノール）、芳香族ポリアミド、繊維では麻、他の植物繊維、羊毛以外の獣毛繊維、アセテート、レーヨン、キュプラ、ポリノジック、テンセル、ビニロン、ポリクラノール、カゼイン繊維などを例示することができる。

【0013】

高分子材料には、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、安定剤、造核剤、難燃剤、充填剤、発泡剤等および高分子材料に通常添加される各種添加剤を含有

しても差し支えない。

本発明において、改質処理を施される高分子材料の成形物の形状には特に制限はない。例えば、繊維、織物、不織布、布、フィルム、シート、管、棒、中空容器、箱、発泡体、積層体のいずれの形状も使用することできる。特に、吸水性の改善の観点からは繊維、織物、不織布、布、フィルム、シートなどの成形物が好ましい。

例えば、ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ポリウレタン繊維、ナイロンやアラミドのようなポリアミド繊維、炭素繊維、絹、羊毛等の各種繊維やこれらの織物や不織布などが高分子材料として好適に用いられる。

【0014】

本発明における高分子材料を活性化処理する工程とは、高分子材料に対して、オゾン処理、紫外線照射処理、放電処理等の各種処理を行い、高分子材料の表面に酸素あるいは窒素などを含む官能基または不飽和結合等を導入する工程である。この工程において、ビニル単量体や他の有機化合物を存在させる必要はない。

活性化処理の程度は特に制限はなく、目的に応じて適宜行うことができる。判断の目安として、処理した高分子材料の赤外線吸収スペクトルの測定が有効である。例えば、導入されたカルボニル基に基づく吸収の吸光度と未変化の結晶部分の構造に基づく吸収の吸光度の比を、ベースライン法により求めて、酸化の程度を知ることができる。

本発明の方法では、酸化がごく微量起こったことが確認される程度で十分であり、また好ましい。例えば、ポリプロピレンの場合には導入されたカルボニル基に基づく 1710 cm^{-1} 付近の吸光度と未変化の結晶部分メチル基に基づく吸収の 973 cm^{-1} での吸光度の比が 0.2 以下程度であることが好ましい。

【0015】

高分子材料を活性化処理するにあたっては、高分子材料の表面を適当な液体で洗浄して不純物を除去しておくことが好ましい。例えば、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどはトルエンで洗浄後、アルコール等で洗浄することが好ましく行われる。アセテート、ナイロン、ポリエステル、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリウレタンなどは

アルコールで洗浄するのが好ましい。綿、麻、レーヨン、キュプラなどのセルロース製品は洗剤で洗浄後、アルコールで洗浄するのが好ましい。

活性化処理の方法としては、オゾン処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、高圧放電処理、コロナ放電処理等の各種処理方法を採用することができる。

【0016】

オゾン処理は、高分子材料の表面をオゾン分子と接触させて、酸化反応を主とする改質反応を行うことを目的としている。

オゾン処理は、高分子材料をオゾンに暴露することによって行われる。暴露方法は、オゾンが存在する雰囲気中に所定時間保持する方法、オゾン気流中に所定時間暴露する方法等適宜の方法で行うことができる。

オゾンは、空気、酸素ガスまたは酸素添加空気等の酸素含有気体をオゾン発生装置に供給することによって発生させることができる。得られたオゾン含有気体を、高分子材料を保持してある容器、槽等に導入して、オゾン処理を行うことができる。オゾン含有気体中のオゾン濃度、暴露時間、暴露温度の諸条件は、高分子材料の種類、形状および表面改質の目的に応じて適宜定めることができる。通常は、酸素または空気の気流を用い、流量20～20,000ml/分で、1～200mg/Lの濃度のオゾンを発生させて、温度0～80℃、時間1分～24時間で処理することができる。例えば、ポリプロピレンやポリ塩化ビニル繊維の場合は、オゾン濃度10～80mg/Lで、室温下、20～30分程度の処理が適当である。また、フィルム形状の場合は、オゾン濃度1～20mg/L程度で、室温下、30分～6時間程度の処理が適当である。空気を用いた場合の発生オゾン濃度は、酸素を用いた場合の約20%程度となる。

オゾン処理により高分子材料の表面には酸化を主とする反応によって、過炭酸基(-C(=O)-OH)などが導入され、その一部は水酸基やカルボニル基等の官能基に変化すると推定される。

【0017】

プラズマ処理は、高分子材料をアルゴン、ネオン、ヘリウム、窒素、二酸化窒素、酸素あるいは空気等を含む容器内におき、グロー放電により生ずるプラズマにさらし、材料の表面に酸素、窒素などを含む官能基を導入することを目的とす

る。アルゴンやネオンなどの不活性ガスが低圧で存在する場合、高分子材料表面は発生したプラズマの攻撃を受け、その表面にラジカルが発生すると考えられる。その後、空気に晒されることにより、ラジカルは酸素と結合して、高分子材料表面には、カルボン酸基やカルボニル基、アミノ基などが導入されると考えられる。なお、微量の窒素、二酸化炭素、酸素または空気中でのプラズマ処理によって、直接、官能基が導入されると考えられる。

プラズマ発生の放電形式は、(1) 直流放電および低周波放電、(2) ラジオ波放電、(3) マイクロ波放電等に分類される。

【0018】

紫外線照射処理は、空気中で高分子材料の表面に紫外線を照射する方法である。紫外線を照射する光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ等を用いることができる。照射前に紫外線吸収性溶剤で高分子材料の表面を処理してもよい。紫外線の波長は適宜選択できるが、360nm以下が好ましい。高分子材料に紫外線が照射されると、成形物の表面領域の二重結合等の化学構造に紫外線が吸収され、吸収されたエネルギーにより化学結合が切断され、生成したラジカルに空気中の酸素が結合し、中間に過氧化物構造を経由するなどして、カルボニル基、カルボキシ基等を生成すると考えられる。

【0019】

高圧放電処理は、トンネル状の処理装置内に処理される高分子材料を移動させるためのベルトコンベアーを設置し、高分子材料を移動させながら、処理装置の内側の壁面に多数付けられた電極間に数十万ボルトの高電圧を加え、空気中で放電させて処理する方法である。放電によって空気中の酸素と被処理物の表面が活性化され、高分子材料の表面に酸素が取り込まれ、極性基が生成すると考えられる。

【0020】

コロナ放電処理は、接地された金属ロールとそれに数mmの間隔で置かれたナイフ状電極との間に数千ボルトの高電圧をかけてコロナ放電を発生させ、この放電中の電極-ロール間を被処理高分子材料を通過させる方法である。この方法は

フィルムまたは薄様物の処理に適している。

【0021】

オゾン処理以外の方法は、材料に放射することによって表面を活性化するものであり、放射が当たらない影になる部分の処理が行われないう欠点がある。従って、不織布のような繊維集合体のように影になる部分が存在する材料の全体を処理するにはオゾン処理が好ましい。また、オゾン処理は設備費等の面からも安価であり好適である。

オゾン処理等により活性化処理が施された高分子材料は、次いで親水性高分子による処理が行われる。

【0022】

本発明において親水性高分子とは、水溶性高分子または易水溶性ではないが親水性を有する高分子を意味する。具体例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリ α -ヒドロキシビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリ α -ヒドロキシアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール、ばれいしょデンプン、とうもろこしデンプン、小麦デンプン等のデンプン、グルコマンナン、絹フィブロイン、絹セリシン、寒天、ゼラチン、卵白、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。またこれらのスルホン化物も使用できる。

【0023】

活性化処理された高分子材料に親水性高分子を処理するに際しては、触媒もしくは重合開始剤（以下総称して「開始剤」という。）の存在下に処理を行うことも好ましく行われる。

開始剤としては、過酸化物（過酸化ベンゾイル、 t -ブチルヒドロペルオキシド、ジ- t -ブチルヒドロペルオキシドなど）、硝酸セリウムアンモニウム、過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなど）、酸化還元系開始剤（酸化剤：過硫酸塩、過酸化水素、ヒドロペルオキシドなどと無機還元剤：銅塩、鉄塩、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなど、または有機還元剤：アルコール、アミン、シュウ酸などとの組み合わせ、および酸化剤：ヒドロペルオキシ

ドなどと無機還元剤：銅塩、鉄塩、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなど、または有機還元剤：過酸化ジアルキル、過酸化ジアシルなどと還元剤：第三アミン、ナフテン酸塩、メルカプタン、有機金属化合物（トリエチルアルミニウム、トリエチルホウ素など）との組み合わせ）、その他の公知のラジカル重合開始剤などが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

親水性高分子による処理工程においては、親水性高分子は溶液状態で使用するのが好ましい。水溶性高分子であれば水溶液として使用できる。水溶性に乏しい場合は適当な溶媒に溶解して使用する。以下に水溶性高分子を使用する場合について説明する。

開始剤の非存在下に水溶性高分子による処理を行う場合には、活性化処理を施された高分子材料を親水性高分子の水溶液中に入れ処理を行う。

開始剤の存在下に水溶性高分子による処理を行う場合には、先ず水溶性高分子の水溶液をつくり、水溶性の開始剤の場合は、ここに必要量を溶解する。水不溶性の開始剤の場合は、アルコールやアセトンなどのような水と混合する有機溶剤に溶解してから水溶性高分子の水溶液に加える。開始剤を加えた水溶性高分子の溶液に活性化処理を施した高分子材料を入れて処理を行う。処理容器内は窒素置換しておくことが望ましい。しかし簡易的には窒素置換しておかなくても実用可能な処理はできる。

水溶性高分子と開始剤による処理の温度は特に制限はなく、通常 1 0 ～ 8 0 ℃、好ましくは 6 0 ～ 8 0 ℃ が適当である。親水性の耐久性を良好にするため高い温度で長時間（例えば 1 2 時間程度）処理することも行われる。

【 0 0 2 5 】

本発明の方法で改質された高分子材料は、親水性、接着性などが大幅に改善され、その特性を活かし各種用途に適用することが可能となる。

すなわち、本発明の方法で改質された高分子材料は、吸水性に優れるので拭き取り洗浄用布や衛生・生理用品などの吸水材料、農業用や乾燥地帯緑化材料としての保水材料、微生物培地用材料として好適に用いることができる。また接着性にも優れているため、一般的な接着剤、例えば、でんぷん、ポリ酢酸ビニル、ポ

リビニルアルコール、エポキシ樹脂系、ポリシアノアクリレート等によって、紙、木材、金属等に強力に接着し得る。さらに本発明の方法で改質された高分子材料、特にポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンの不織布、あるいはポリオレフィンと他の高分子からなる混合不織布については、吸水性、接着性、耐アルカリ性に優れており、自重の7～10倍程度の吸水性を与えることが可能であり、かつ電解液吸収性も良好であるためアルカリ電池用セパレーターとしても最適な材料である。

【0026】

以下、本発明の方法による改質処理を施した高分子材料をアルカリ電池用セパレーターとして用いた場合の適用例について説明する。

アルカリ電池は、充放電特性、過充電過放電特性に優れ、長寿命で繰り返し使用できるため、小型軽量化の著しいエレクトロニクス機器に広く使用されており、さらに高容量化が求められている。このようなアルカリ電池の特性は、その電池セパレータの特性にも大きく依存している。アルカリ電池用セパレータには、電解液（アルカリ性水溶液）との親和性がよく、吸液速度、保液性が優れていること、充放電の繰り返しの耐えることができる耐アルカリ性および耐酸化性を有していること、短絡を防ぐための電氣的絶縁性を有すること、電解液を含んだ状態で低い電気抵抗を示すこと、電池内部で発生した気体、イオンの透過を妨げることがない十分な通気性を有すること、電池の小型化にも対応できるように薄膜であること、厚さが均一であること、機械的強度に優れること等の性能が要求されている。

上記要求を満たす電池用セパレータとしては、耐アルカリ性、耐酸化性に優れるポリオレフィンの不織布が一般に好ましく使用される。

【0027】

以下に本発明におけるアルカリ電池セパレータ用の不織布について説明する。

素材のウェブには、ポリオレフィン系樹脂を主構成材料としてспанボンド、メルトブロー、спанレース、カード、シンタリング、ニードルパンチ、クロスレイヤー、ランダムウェーバー、エアーフォーミングまたはエアーレイなどの各種乾式法や湿式抄紙法で製造されている不織布、または縦糸と横糸を織って作製

される織布などが使用できるが、特に限定するものではない。さらにそれらを積層または貼合わせたタイプのものでも良い。

カード法、クロスレイヤー法およびランダムウェバー法は、繊維長の長い繊維を用いることができるが、均一なウェブ化が難しく、透過光で観察すると、斑点模様が見られる。そのため、短格を防ぐのに必要な空隙径を得ようとする高目付にしなければならない。また分割型複合繊維を分割するには、ニードルパンチ法、水流交絡法等の手段を用いる必要があるが、ニードルパンチ法は低目付では使用できず、水流交絡法は、乾式法の場合に繊維の絡みが弱く、分割し難いことが問題となる。

【0028】

湿式抄紙法は、同一装置で、繊維径の異なる繊維や複数種類の繊維を任意の割合で混合できる利点がある。即ち、繊維の形態も、ステープル状、パルプ状等と選択の幅は広く、使用可能な繊維径も、 $7\mu\text{m}$ 以下の極細繊維から太い繊維まで使用可能で、他の方法に比べて極めて良好な地合のウェブが得られる。また約50m以下の繊維長の分割型複合繊維であれば分割するに当たり、パルバーや高速ミキサー、ピーター等の離解機での離解工程で分割でき、次いで分散工程の分散安定性が確保できることから、細い繊維径のシートを得るための方法として、分割型複合繊維の使用もできる。

一方、スパンボンド法、メルトブロー法は、繊維径の細い不織布を作成することができるため、正極と負極の間の短絡防止の上で有利である。特に緻密さを高めて、繊維径が $0.1\sim 15\mu\text{m}$ のポリオレフィン系樹脂からなる繊維が好ましく、スパンボンド不織布にメルトブロー不織布を積層または張り合わせた構造が好ましい。

【0029】

アルカリ電池用セパレータとしての目付及び厚さは、目的に応じて、不織布を形成した際の繊維径、保液性、地合（微少短絡防止性）の関係から決められる。アルカリ電池用セパレータとしては、薄い方が電解液に対して濡れ易く、電池を小型化できる利点があるが、薄すぎると強度上の問題及び短絡し易くなる。また、厚すぎたり、高密度であると、電解液に浸漬するのに時間がかかり、スムーズ

な充放電反応に支障をきたす。更に、不織布を形成した際の繊維径が細いと、突刺強度が上がり、微少短絡を防ぐことができるとともに、保液性が上がり、サイクル寿命を向上できるが、充電時に正極より発生する酸素ガスの透過性が悪くなり、過充電時の電池内圧が上昇し、急速充電時の特性が悪くなるというデメリットがある。

【0030】

このようなことから、本発明のアルカリ電池用セパレータとしては、孔径 $1\sim 200\mu\text{m}$ 、空孔率 $30\sim 80$ 容量%、厚さ $20\sim 500\mu\text{m}$ 、繊維径 $1\sim 100\mu\text{m}$ 、目付 $5\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ の不織布が好適に用いられる。これにより電解液に対して濡れ易く、電解液保持特性が大きく、充電時に正極より発生する酸素ガスの透過性に優れ、かつ、高強度なアルカリ電池用セパレータとなる。

本発明のセパレータ用途の対象としては、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル水素電池、ニッケル亜鉛電池等、密閉型アルカリ二次電池に用いられるアルカリ電池用セパレータが挙げられる。

拭き取り洗浄材や衛生・生理用品などの吸水材料として用いる場合、その材料形状は、織布または不織布で目付および厚さを特に規定する必要がない。ただし、織布または不織布の構成繊維の径は $10\sim 500\mu\text{m}$ 程度が使いやすい。

【0031】

保水材料としての材料形状は、織布、不織布、または布の形状をもたない繊維、裁断された繊維状廃棄物でもよい。構成繊維の径は $10\sim 500\mu\text{m}$ 程度が使いやすい。

微生物培地用材料としての材料形状は、織布、不織布、または布の形状をもたない繊維、裁断された繊維状廃棄物でもよい。構成繊維の径は $10\sim 500\mu\text{m}$ 程度が使いやすい。

【0032】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定して解釈されるものではない。

なお、実施例における材料、試薬および試験方法は以下に示す通りである。

【0033】

(A) 高分子材料

(1) ポリプロピレン不織布 1 : 目付 40 g/m^2 、厚さ 0.30 mm 、織度 2 d のスパンボンド不織布。エンボス加工あり。実施例 1、2、8、9 および比較例 1 で使用した。

(2) ポリプロピレン不織布 2 : 目付 22 g/m^2 、厚さ 0.18 mm 、織度 2 d のスパンボンド不織布。エンボス加工あり。実施例 3、7 で使用した。

(3) ポリプロピレン不織布 3 : 湿式抄紙法による。目付 45 g/m^2 、厚さ 0.31 mm 、織度 2 d 。実施例 4、5、6 および比較例 1、2 で使用した。

(4) ポリエステル不織布 : ポリエチレンテレフタレート製。目付 15 g/m^2 、厚さ 0.15 mm 、織度 2 d 。実施例 11 で使用した。

(5) ポリエチレンフィルム : 重量 15 g/m^2 、厚さ 0.05 mm 。実施例 13 で使用した。

(6) ポリプロピレン平織布 : たて糸 98 本/インチ 、よこ糸 74 本/インチ 、フィラメント織度 3.3 d 、厚さ 0.12 mm 。実施例 12 および比較例 3 で使用した。

(7) ポリプロピレンフィルム : 厚さ 0.05 mm 。実施例 14、15、16 で使用した。

(8) ポリプロピレン/ポリエチレン複合不織布 : ポリプロピレン繊維とポリエチレン繊維との複合不織布。目付 20 g/m^2 、厚さ 0.12 mm 、織度 2 d 。実施例 10 で使用した。

(9) 綿平織布 : 糸使い (たて糸、よこ糸 $40/1$)、厚さ 0.27 mm 。比較例 4 で使用した。

【0034】

(B) 親水性高分子 :

(1) ポリビニルアルコール (PVA) : 和光純薬 (株) 製、製品番号 160-11485 (重合度=1500~1800) を使用した。実施例 1、3、4、10、11、12、13、15、18 および比較例 1、5 で使用した。

(2) カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) : 和光純薬 (株) 製、

製品番号039-01355を使用した。実施例5、6、16および比較例2で使用した。

(3) デンプン：ばれいしょデンプン（和光純薬（株）製、製品番号191-03985）、実施例7で使用した。

(4) 寒天：寒天粉末（和光純薬（株）製、細菌培地用、製品番号010-08725）、実施例7で使用した。

(5) 絹セリシン水溶液：家蚕繭を5%炭酸ナトリウムで煮沸洗浄して得られた混合物から絹フィブロインを除いた溶液に希塩酸を加えて中和し、得られた溶液を蒸留水で透析してから約1/5体積まで風乾した。こうして約0.9重量%の絹セリシン水溶液が得られた。実施例2で使用した。

(6) 絹フィブロイン水溶液：家蚕繭を5%炭酸ナトリウムで煮沸洗浄して得られたフィブロイン繊維を塩化カルシウムまたは塩化リチウムの飽和溶液に加熱溶解した。得られた溶液を濾過後、蒸留水で透析してから約1/5体積まで風乾した。こうして約20重量%の絹フィブロイン水溶液が得られた。実施例9で使用した。

(7) ゼラチン：和光純薬（株）製、製品番号077-03155を使用した。実施例14で使用した。

【0035】

(C) 開始剤

(1) 硝酸セリウム（IV）アンモニウム（CAN）：実施例1、9、12、14、15、16および比較例3で使用した。

(2) 過硫酸カリウム（KPS）：実施例2、3、6、7、8、10、11、13、18で使用した。

(D) オゾン処理：

試験片（布、フィルムなど）を容積2Lの硬質ガラス製容器（ガスの導入口と出口付き）に入れ、オゾン発生機（日本オゾン社製、ON-1-2型）より濃度40mg/Lのオゾンを含む酸素を100ml/分の流量で20～30分間吹き込んだ。次に、オゾンを含まない酸素を10分間吹き込んだ。オゾンの濃度はヨウ素滴定により求めた。酸化の程度は処理試験片について赤外線吸収スペクトル

を測定して、 1710 cm^{-1} の吸光度と 973 cm^{-1} の吸光度の比より判断した。

【0036】

(E) 吸水性試験1：

試験片を水を入れたビーカーに入れて、ガラス棒で約3分間攪拌する。次に、試験片を取り出し、水滴が落ちなくなるまでつるしておく（約3分間）。吸水した試験片の重量から乾燥試験片の重量を引いて増加重量（吸水量）を求め、乾燥試験布の重量に対する百分率を吸水率（%）とした。

$$\text{吸水率（\%）} = (\text{吸水量} / \text{乾燥時の試験片重量}) \times 100$$

(F) 吸水性試験2：

試験片を水を入れたビーカーに入れて、超音波洗浄器（出力10W）に10分間かけて試験片を濡らす。濡れた試験片を広げて、水滴が落ちなくなるまでつるす（約3分間）。吸水性試験1と同様に、吸水した試験片の重量から乾燥試験片の重量を引いて吸水量を求め、乾燥試験布の重量に対する百分率を吸水率（%）とした。

【0037】

(G) 耐洗濯性試験1：

試験片を弱アルカリ性の脂肪酸ナトリウム石鹼（商品名：ライオン（株）製ライオン粉石鹼）0.4%水溶液に、浴比1：250で入れ、攪拌しながら5分間の沸騰水による洗浄を行った。この洗浄工程を数回繰り返し、その都度の吸水性を調べた。

(H) 耐洗濯性試験2：

試験片を中性洗剤（商品名「アクロン」：ライオン（株）製）0.4%水溶液にて、浴比1：250にて5分間煮沸洗浄した。この洗浄工程を数回繰り返し、その都度の吸水性を調べた。

(I) 引張強度試験：

試験片を $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ の長方形に切り、両端から 1 cm の部分を引き張試験機（今田製作所社製SV55-0-20M）のクランプに固定し、つかみ間隔を 1 cm として、引張速度 20 mm/分 で引っ張った。縦目と横目の各方向について測定した。

各実施例においては縦目方向と横目方向とも同程度の変化を示したため、表 3 には縦目方向の引張強度のみを示した。

(J) 接着強度試験

試験片を 30 mm (縦目方向) × 5 mm の大きさに切り、一端の 5 mm × 5 mm の部分に接着剤 0.1 g をつけ、ベニヤ板 (厚さ 2 mm、サイズ 20 mm × 10 mm) につけて、ポリエチレンフィルムにはさんで 500 g の分銅を 12 時間のせておく。ベニヤ板の接着していない部分 10 mm とフィルムの接着していない一端 10 mm を引張試験機 (今田製作所社製、SV55-0-20M) のクランプにはさみ、引張速度 30 mm/分 で引っ張り、接着部分の剥離強度を求める。接着条件を規格化するために、同様に行った未処理のポリプロピレンフィルムの接着強度を 1.0 として相対値を求めた。

用いた接着剤は、ポリシアノアクリレート系 (アロンアルファ: 東亜合成 (株) 製) と酢酸ビニル樹脂エマルジョン系 (木工用ボンド: コニシ (株) 製) である。

【0038】

(K) 電解液保液率:

試験片 (サイズ 5 cm × 5 cm) の乾燥重量を W_1 とする。試験片を 30 重量 % の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、5 分後に引き上げ、濡れた試験片を広げて 3 分間つるす。水滴が落ちなくなってから重量 (W_2) を測定する。次式より、アルカリ水溶液の吸収率 (%) を求める。

$$\text{電解液保液率 (\%)} = 100 \times (W_2 - W_1) / W_1$$

(L) 高温条件下での耐アルカリ性:

試験片 (サイズ 5 cm × 5 cm) の乾燥重量を W_1 とする。試験片を 60 °C で 30 重量 % の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、96 時間後に引き上げる。濡れた試験片を広げて 3 分間つるす。水滴が落ちなくなってから重量 (W_2) を測定する。60 °C、30 % 水酸化カリウム中に浸漬し、100 時間後にサンプルを引き上げる。その後、水洗し、真空乾燥して重量 (W_3) を測定する。次式より、電解液保持率 (%) および重量減少率 (%) を求める。

$$\text{電解液保持率 (\%)} = 100 \times (W_2 - W_1) / W_1$$

$$\text{重量減少率 (\%)} = 100 \times (W1 - W3) / W1$$

【0039】

(M) 自己放電による容量低下:

改質された不織布をコインサイズ密閉型ニッケル水素電池（公称容量 500 mAH）に組込み、3 個作成した。特性が安定した後、0.1 C、120% 充電し、4 サイクル充放電した後、45℃、2 週間後のそれぞれの残存容量 (%) の平均を求めた。

(N) 水の接触角の測定

注射器から直径 1 mm 程度の水滴を試験片の表面に滴下したものを、レンズで拡大投影した像のサイズから計算によって求めた。

【0040】

(実施例 1)

オゾン処理と硝酸セリウム (IV) アンモニウム とポリビニルアルコールによるポリプロピレン不織布の親水化:

ポリプロピレン不織布 1 の 0.3 g (サイズ 50 mm × 50 mm) を 20 分間、オゾン処理した。オゾン処理繊維の赤外線吸収スペクトルを測定して、ベースライン法により求めた 1710 cm^{-1} の吸光度と 973 cm^{-1} の吸光度の比は 0.08 であった。次に、オゾン処理したポリプロピレン不織布を容器に入れ、水 100 ml、ポリビニルアルコール 1 g、硝酸セリウム (IV) アンモニウム 10 mg、メタノール 15 ml を加え、50℃ で 2 時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験 1 にて洗浄後、乾燥した。表 1 に洗濯回数と処理布の吸水性試験 1 による吸水率を示す。親水性の低下は緩やかであった。

【0041】

(実施例 2)

オゾン処理と過硫酸カリウムと絹セリシンによるポリプロピレン不織布の親水化:

ポリプロピレン不織布 1 の 0.3 g を 30 分間オゾン処理した。次に、オゾン処理したポリプロピレン不織布を容器に入れ、水 100 ml、過硫酸カリウム 10 mg、メタノール 3 ml、絹セリシン水溶液（濃度 9.1 g/L）5 ml を加

え、600℃で2時間処理した。処理後、水洗し、さらに中性洗剤（商品名：ア Kron、ライオン（株）製）0.4%水溶液にて、浴比1:250にて5分間煮沸洗浄した。親水化処理による試料の重量の増減は0.1mgの精度では測定できなかった。耐洗濯性は絹セリシンがタンパク質であるために、中性洗剤を用いる耐洗濯性試験2によって検討した。表1に洗濯回数と処理布の吸水率を示した。親水性の大幅な低下はなく、室温下で中性洗剤にて洗う限り実用的な吸水性は保持されることが分かった。なお吸水率は吸水性試験2によって求めた。

【0042】

（実施例3）

オゾン処理と過硫酸カリウム とポリビニルアルコールによるポリプロピレン不織布の親水化：

ポリプロピレン不織布1の0.3gを30分間オゾン処理した。次に、オゾン処理したポリプロピレン不織布を容器に入れ、水100ml、過硫酸カリウム30mg、ポリビニルアルコール0.3g、メタノール3mlを加え、80℃で2時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯試験1により5分間煮沸洗浄を行った。吸水性試験1による吸水率は800～1100%であった。親水化処理による試料の重量の増減は0.1mgの精度では測定できなかった。結果を表1に示す。6回の洗濯後でも吸水率810%以上を保った。

【0043】

（実施例4）

オゾン処理とポリビニルアルコールによるポリプロピレン不織布の親水化：

30分間オゾン処理したポリプロピレン不織布3の0.3gを容器に入れ、水100ml、ポリビニルアルコール0.3gおよびメタノール3mlを加え、80℃で2時間処理した。処理後、水洗し、さらに弱アルカリ性の界面活性剤（ライオン粉石鹼：脂肪酸ナトリウム石鹼）0.4%水溶液にて、浴比1:250にて5分間煮沸洗浄した。吸水性試験1による吸水率は750～820%であった。親水化処理による試料の重量の増減は0.1mgの精度では測定できなかった。耐洗濯性試験1による6回の洗濯後でも吸水率700%以上を保った。結果を表1に示す。

【0044】

(比較例 1)

過硫酸カリウムとポリビニルアルコールによるポリプロピレン不織布の親水化：

ポリプロピレン不織布 3 の 0.3 g を容器に入れ、水 100 ml、ポリビニルアルコール 0.3 g、メタノール 3 ml を加え、80℃で 2 時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験 1 により 5 分間煮沸洗浄した。吸水性試験 1 による吸水率は 760% であった。6 回の洗浄によって、吸水率は 320% に低下した。表 1 に結果を示す。親水化処理による試料の重量の増減は 0.1 mg の精度では測定できなかった。表 1 に示したように耐洗濯性試験 1 による 3 回の洗濯後に吸水率 330% に低下した。このようにオゾン処理を行わなかった場合は、煮沸洗濯の工程の繰り返しにより吸水性の低下が著しいことがわかった。

【0045】

(実施例 5)

オゾン処理とカルボキシメチルセルロースによるポリプロピレン不織布の親水化：

ポリプロピレン不織布 3 の 0.3 g を 30 分のオゾン処理後、反応容器に入れ、水 100 ml、カルボキシメチルセルロース 0.3 g、メタノール 3 ml を加え、80℃で 2 時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験 1 により 5 分間煮沸洗浄を 3 回行った。3 回の煮沸洗浄後の吸水性試験 1 による吸水率は 660% であった。表 1 に結果を示す。

【0046】

(実施例 6)

オゾン処理、過硫酸カリウムとカルボキシメチルセルロースによるポリプロピレン不織布の親水化：

30 分間オゾン処理したポリプロピレン不織布 3 の 1.0 g を容器に入れ、水 200 ml、カルボキシメチルセルロース 0.5 g、メタノール 3 ml、過硫酸カリウム 50 mg を加え、80℃で 1 時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験 1 により 5 分間煮沸洗浄を 3 回行った。3 回の煮沸洗浄後の吸水性試

験 1 による吸水率は 773% であった。表 1 に結果を示す。

【0047】

(比較例 2) 過硫酸カリウムとカルボキシメチルセルロースによるポリプロピレン不織布の親水化：

30 分間オゾン処理したポリプロピレン不織布 3 の 1.0 g を容器に入れ、水 200 ml、カルボキシメチルセルロース 0.5 g、過硫酸カリウム 50 mg、メタノール 3 ml を加え、75℃ で 1 時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験 1 により 5 分間煮沸洗浄した。吸水性試験 1 による吸水率は 630% であった。表 1 に結果を示す。2 回の煮沸洗濯によって、吸水率は 602% となった。実施例 5 および 6 よりも吸水率が低い、実用的吸水率は維持された。

【0048】

(実施例 7)

オゾン処理、過硫酸カリウム とでんぷんによるポリプロピレン不織布の親水化：

30 分間オゾン処理したポリプロピレン不織布 2 の 1.0 g を容器に入れ、水 100 ml、バレイショデンプン 1.0 g を加え加熱して溶解後、過硫酸カリウム 50 mg、メタノール 3 ml を加え、60℃ で 1 時間処理した。処理後、水洗した。吸水率（吸水性試験 1 による）は 600% であった。耐洗濯性は耐洗濯性試験 1 によった。処理布は、3 回洗濯後に吸水率 530% を示した。結果を表 1 に示す。

【0049】

(実施例 8)

オゾン処理、硝酸セリウム(IV)アンモニウム と寒天によるポリプロピレン不織布の親水化：

30 分間オゾン処理したポリプロピレン不織布 1 の 1.0 g を容器に入れ、水 100 ml、寒天粉末 1.0 g を加え加熱して溶解後、硝酸セリウム(IV)アンモニウム 60 mg、メタノール 3 ml を加え、60℃ で 1 時間放置した。処理後、水洗した。吸水率（吸水性試験 1 による）は 595% となった。耐洗濯性は耐洗濯性試験 1 によった。処理布は、2 回洗濯後に吸水率 411% を示した。結果を

表1に示す。

【0050】

(実施例9)

オゾン処理と硝酸セリウム(IV)アンモニウムと絹フィブロインによるポリプロピレン不織布の親水化：

30分間オゾン処理したポリプロピレン不織布1の0.5gを容器に入れ、水100ml、硝酸セリウム(IV)アンモニウム60mg、メタノール3ml、絹フィブロイン水溶液(濃度20重量%)3mlを加え、60℃で2時間放置した。処理後、水洗し、さらに、中性洗剤(商品名：アクロン、ライオン(株))0.4%水溶液にて、浴比1/250にて、5分間煮沸洗浄した。親水化処理による試料の重量の増減は、0.1mgの精度では測定できなかった。吸水率(吸水性試験1による)は640%であった。耐洗濯性は絹フィブロインがタンパク質であるために、中性洗剤を用いる耐洗濯性試験2によって検討した。処理布は、2回洗濯後に吸水率510%を示した。結果を表1に示す。

【0051】

(実施例10)

オゾン処理、硝酸セリウム(IV)アンモニウムとポリビニルアルコールによるポリプロピレン/ポリエチレン複合不織布の親水化：

30分間オゾン処理したポリプロピレン/ポリエチレン複合不織布1.0gを容器に入れ、水100ml、ポリビニルアルコール1.0g、硝酸セリウム(IV)アンモニウム60mg、メタノール3mlを加え、60℃で2時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験1により5分間煮沸洗浄した。吸水率(吸水性試験1による)は1000%となった。親水化処理による試料の重量の増減は0.1mgの精度では測定できなかった。処理布は5回の煮沸洗濯後に吸水率850%となった。結果を表1に示す。

【0052】

(実施例11)

オゾン処理および過硫酸カリウムとポリビニルアルコールによるポリエチレンテレフタレート不織布の親水化：

ポリエチレンテレフタレート不織布を30分間オゾン処理した。ついで、オゾン処理したポリエチレンテレフタレート不織布0.8gを容器に入れ、過硫酸カリウム40mg、水100ml、ポリビニルアルコール0.5g、メタノール5mlを加えて、反応容器を窒素雰囲気にして、温度70℃で2時間処理した。処理後、水洗した後、耐洗濯性試験1により5分間煮沸洗浄した。吸水性試験1による吸水率は1200%であった。処理布は5回の煮沸洗濯後に吸水率860%となった。親水化処理による試料の重量増加は0.5%であった。結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

処理不織布の吸水率の耐洗濯性

実施例	洗濯回数					
	1	2	3	4	5	6
実施例1	1060	950	820	800	780	780
実施例2	650	620	615	610		
実施例3	1080	930	830	820	810	810
実施例4	820	730	700	700	700	700
実施例5	679	664	660			
実施例6	790	773	773			
実施例7	600		530			
実施例8	595	410				
実施例9	640	510				
実施例10	1000				850	
実施例11	1200				860	
比較例1	760	460	330	320	300	300
比較例2	630	602				

【0054】

(実施例12)

オゾン処理、硝酸セリウム(IV)アンモニウムとポリビニルアルコールによるポリプロピレン平織布の親水化：

30分間オゾン処理したポリプロピレン平織布1.88gを容器に入れ、水200ml、ポリビニルアルコール1.61g、硝酸セリウム(IV)アンモニウム60mg、メタノール10mlを加え、80℃で2時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験1により5分間煮沸洗浄した。吸水率（吸水性試験1による）は93.0%であった。親水化処理による試料の重量の増減は0.1mgの

精度では測定できなかった。処理布は2回の煮沸洗濯後に吸水率81.2%となった。

【0055】

(比較例3)

未処理のポリプロピレン平織布の吸水性試験1による吸水率は30%であった。

(比較例4)

綿平織布の吸水性試験1による吸水率は108%であった。

【0056】

(実施例13)

オゾン処理、過硫酸カリウムとポリビニルアルコールによるポリエチレンフィルムの親水化：

ポリエチレンフィルムをメタノールに10分間漬け（浴比1/200）、よく洗浄した。次いで、オゾン処理を30分間行った。オゾン処理したポリエチレンフィルム0.5gを容器に入れ、水100ml、過硫酸カリウム40mg、ポリビニルアルコール0.2g、メタノール3mlを加え、70℃で2時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験1により5分間煮沸洗浄した。吸水率（吸水性試験1による）は80%であった。また親水化処理による試料の重量増加は0.2%であった。

【0057】

(実施例14)

オゾン処理と硝酸セリウム(IV)アンモニウムとゼラチンによるポリプロピレンフィルムの親水化：

ポリプロピレンフィルム0.3gをメタノールに10分間漬け（浴比1/200）、よく洗浄した。次いで、オゾン処理を30分間行った。オゾン処理したフィルムを容器に入れ、水100ml、メタノール3ml、硝酸セリウム(IV)アンモニウム40mg、ゼラチン0.2gを加え、80℃で2時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験1により5分間煮沸洗浄した。吸水率（吸水性試験1による）は85%であった。また親水化処理による試料の重量増加は0.3

%であった。

【0058】

(実施例15)

オゾン処理と硝酸セリウム(IV)アンモニウム とポリビニルアルコールによるポリプロピレンフィルムの親水化：

ポリプロピレンフィルム0.3gをメタノールに10分間漬け(浴比1/200)、よく洗浄した。次いで、オゾン処理を30分間行った。オゾン処理したフィルムを容器に入れ、水100ml、メタノール3ml、硝酸セリウム(IV)アンモニウム40mg、ポリビニルアルコール0.2gを加え、80℃で2時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験1により5分間煮沸洗浄した。吸水率(吸水性試験1による)は75%であった。また親水化処理による試料の重量増加は0.2%であった。

【0059】

(実施例16)

オゾン処理と硝酸セリウム(IV)アンモニウムとカルボキシメチルセルロースによるポリプロピレンフィルムの親水化：

ポリプロピレンフィルム0.3gをメタノールに10分間漬け(浴比1/200)、よく洗浄した。次いで、オゾン処理を30分間行った。オゾン処理したフィルムを容器に入れ、水100ml、メタノール3ml、硝酸セリウム(IV)アンモニウム40mg、カルボキシメチルセルロース0.2gを加え、80℃で2時間放置した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験1により5分間煮沸洗浄した。吸水率(吸水性試験1による)は57%であった。また親水化処理による試料の重量増加は0.2%であった。

【0060】

実施例14、15、16の各種処理フィルムおよび未処理のポリプロピレンフィルムについて、吸水性試験1による吸水率および接着性試験により測定した接着強度を表2に示す。未処理のポリプロピレンフィルムのシアノアクリレート接着剤および酢酸ビニル系接着剤についての接着強度をそれぞれ1.0として、各種フィルムについての接着強度は相対強度で示した。親水化処理によって接着強

度が増すことがわかった。

また水の接触角は未処理ポリプロピレンフィルムでは 61.4° 、実施例15では 49.7° であり、親水性の向上が確認された。

【0061】

(実施例17)

オゾン処理によるポリプロピレンフィルムの処理：

ポリプロピレンフィルム0.3gをメタノールに10分間漬け（浴比1/200）、よく洗浄した。次いで、オゾン処理を30分間行った。吸水率（吸水性試験1による）は12%（未処理ポリプロピレンフィルムでは2.5%）であった。水の接触角は 99.3° （未処理ポリプロピレンフィルムでは 116° ）であった。また親水化処理による試料の重量増加は0.1%であった。

【0062】

(実施例18)

オゾン処理と過硫酸カリウムとポリビニルアルコールによるポリプロピレンフィルムの処理：

ポリプロピレンフィルム0.4gをメタノールに10分間漬け（浴比1/200）、よく洗浄した。次いで、オゾン処理を30分間行った。オゾン処理したフィルムを容器に入れ、水100ml、過硫酸カリウム40mg、ポリビニルアルコール0.2g、メタノール3mlを加え、 80°C で2時間放置した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験1により5分間煮沸洗浄した。吸水率（吸水性試験1による）は52%（未処理ポリプロピレンフィルムでは2.5%）であった。水の接触角は 83° （未処理ポリプロピレンフィルムでは 116° ）であった。また親水化処理による試料の重量増加は0.2%であった。

【0063】

(比較例5)

過硫酸カリウムとポリビニルアルコールによるポリプロピレンフィルムの処理：

ポリプロピレンフィルム0.4gをメタノールに10分間漬け（浴比1/200）、よく洗浄した。次いで、フィルムを容器に入れ、水100ml、過硫酸カ

リウム 20 mg、ポリビニルアルコール 0.2 g、メタノール 3 ml を加え、80℃で2時間放置した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験 1 により5分間煮沸洗浄した。吸水率（吸水性試験 1 による）は 17%（未処理ポリプロピレンフィルムでは 2.5%）であった。水の接触角は 86°（未処理ポリプロピレンフィルムでは 116°）であった。また親水化処理による試料の重量増加は 0.2%であった。

このように、オゾン処理を行わなかった場合に比べ、実施例 18 に示すようにオゾン処理を行った本発明の方法で処理して得られるポリプロピレンフィルムは親水性がはるかに増加することがわかった。

【0064】

【表 2】

実施例	吸水率 (%)	相対接着強度	
		シアノアクリレート	酢酸ビニル系
実施例 14	85	1.75	1.52
実施例 15	75	1.77	1.65
実施例 16	57	1.68	1.65
未処理	14	1.00	1.00

【0065】

（実施例 19）

アルカリ電池用セパレータ：

アルカリ電池用セパレータ用途に適するためには、親水化した材料が、電解液保液率、耐アルカリ性、充放電性に優れていることが必要である。実施例 1、3、4、6 および比較例 1 で得られた材料について、これらの測定値を表 3 に示す。親水化処理した試料を 125℃に加熱した一對のローラにより熱圧着することにより、強度の増加が得られた。

【0066】

【表 3】

実施例	アルカリ洗剤 による煮沸洗 濯 6 回後の吸 水率 (%)	引張強度 ($10^5 \times \text{Pa}$)		電解液保液率 (%)	耐アルカリ性 (重量減少率)	自己放電 (%)
		処理前	処理後			
実施例 1	7 8 0	1.06	0.92	7 5 0	0. 1	8 5
実施例 3	8 1 0	1.06	0.90	7 6 0	0. 1	8 5
実施例 4	6 8 0	2.76	2.55	4 8 0	0. 2	8 2
実施例 6	7 5 0	2.76	2.19	5 4 0	0. 0	9 0
比較例 1	3 2 0	2.76	2.51	3 3 0	0. 4	8 0

【0 0 6 7】

表 3 より明らかなように、オゾン処理と開始剤（硝酸セリウム（IV）アンモニウムまたは過硫酸塩）存在下でポリビニルアルコールまたはカルボキシメチルセルロースで処理したポリプロピレン不織布（実施例 1、3 及び 6）は耐アルカリ性及び親水化持続性が優れ、アルカリ電池用セパレータとして適していることがわかる。また開始剤が未存在下でオゾン処理とポリビニルアルコールで処理したポリオレフィン不織布（実施例 4）についても耐アルカリ性及び親水化持続性が優れており、アルカリ電池用セパレータとして適していることが分かる。一方、オゾン処理なしで開始剤とポリビニルアルコールで処理したポリプロピレン不織布（比較例 1）は、実施例 1、3、4、6 に比べると、吸水性の耐洗濯性と電解液保持率が劣った。

【0 0 6 8】

（実施例 2 0）

微生物培地の用途：

実施例 1 ～ 8 において改質処理された不織布をそれぞれ各 2 枚ずつ 2 c m × 2 c m に切り、直径 8 c m、深さ 2 c m のシャーレに重ならないように並べた。

1 重量%肉エキス、1 重量%ポリペプトン、0.5 重量%塩化ナトリウム、1.5 重量%寒天を含む水溶液からなるブイヨン寒天溶液 1 0 0 m l をつくり、電子レンジで寒天を融解させた後、このブイヨン寒天溶液 5 0 m l を前記不織布にしみ込ませた後、室温に戻した。こうして得られたブイヨン寒天溶液をしみ込ませた不織布（培地不織布とする）を 1 2 0 ℃、1 5 分間オートクレーブ滅菌した試験管

に入れた。この試験官を立てた状態で37℃で一晩保温し、翌日、無菌状態を確認した後、培養する微生物株（大腸菌K-12株、サルモネラ タイヒムリウム LT-2株、枯草菌マールブルグ株など）を植株し、これを恒温器で30～37℃で一晩静置培養した。植株した各種菌の生育状態を顕微鏡で観察したところ各種菌は順調に生育していた。

【0069】

（実施例21）

洗浄用拭き取り布：

実施例1、3、4、5、6において得られた改質処理不織布をサイズ30cm×30cmに切り、吸水させた後、サイズ1.2m×1.4mの木製テーブルを1分間拭き掃除し、水洗乾燥した。この操作を10回繰り返し後、吸水率を測定したところいずれもの不織布の吸水率は低下していなかった。また使用後の引張り強度の低下は10%程度であった。

【0070】

（実施例22）

植物用保水材：

実施例3に基づいて作成した不織布を土の入った植木鉢に乗せて、水をかけた。不織布100gあたり1200gが吸水された。これをポリエチレンフィルムでかるく覆ったものは給水が1週間必要なかった。

【0071】

【発明の効果】

以上に説明したとおり、本発明の高分子材料の改質方法により得られた各種高分子材料は優れた吸水性、接着剤による接着性を示した。また、本発明の方法で改質化されたポリオレフィン不織布に基づいて作成したアルカリ電池用セパレータは、強度、保液率が高く、さらに電池性能の低下のない電池用セパレータとして使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリオレフィン等の高分子材料を、その実用強度の低下を伴わずに、親水性、接着性等を向上させた改質方法を提供する。その結果、吸水性や接着性を要する多くの用途、たとえば拭き取り洗浄材などの吸水材料、保水材料、微生物培地用材料、アルカリ電池用セパレータ等での使用を可能にする。

【解決手段】 高分子材料を、活性化処理する工程および親水性高分子により処理する工程の順序で処理することによって改質する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 11 年 特許願 第 375055 号
受付番号	59901284900
書類名	特許願
担当官	市川 勉 7644
作成日	平成 12 年 1 月 19 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 393020340

【住所又は居所】 福島県福島市荒井字原田 2 8

【氏名又は名称】 金澤 等

【代理人】 申請人

【識別番号】 100093540

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 3 丁目 5 番 8 号 渡瀬ビル 英
立特許法律事務所

【氏名又は名称】 岡澤 英世

【代理人】

【識別番号】 100080942

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 3 丁目 5 番 8 号 渡瀬ビル 英
立特許法律事務所

【氏名又は名称】 野村 滋衛

【代理人】

【識別番号】 100103285

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 3 丁目 5 番 8 号 渡瀬ビル 英
立特許法律事務所

【氏名又は名称】 森田 順之

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [393020340]

1. 変更年月日	1999年 5月20日
[変更理由]	住所変更
住 所	福島県福島市荒井字原田28
氏 名	金澤 等